

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/079733 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012983

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. November 2004 (16.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 603.6
21. Februar 2004 (21.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile**
[CH/CH]; Impasse des Primevères 1, CH-1723 Marly
(CH). **KIENER, Caroline** [CH/CH]; Route du Confin 3,
CH-1723 Marly (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH];
Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

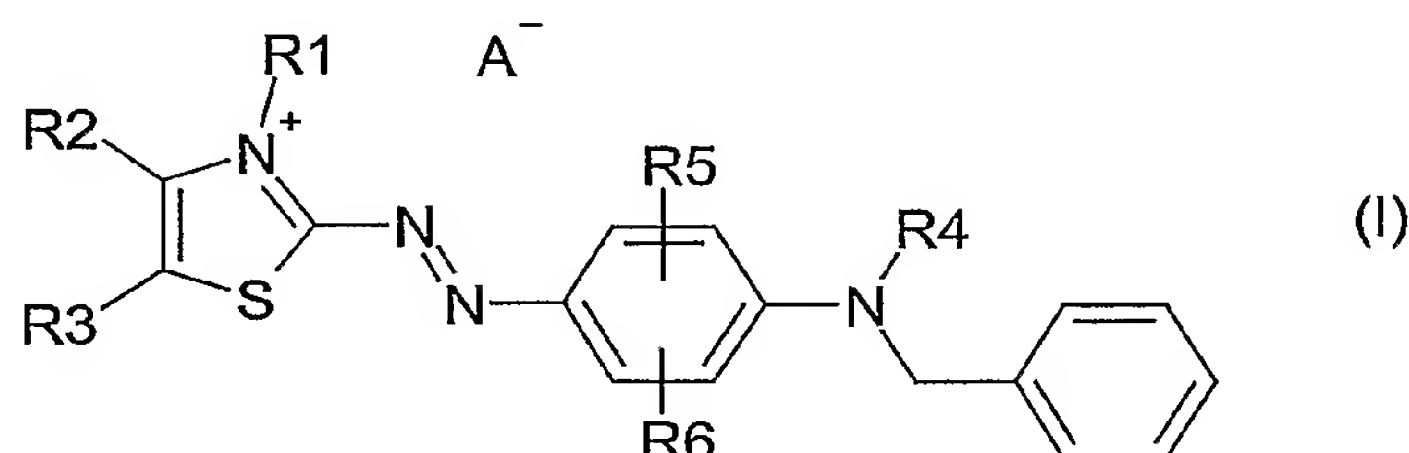
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AGENTS FOR DYEING KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG VON KERATINFASERN



(57) **Abstract:** The invention relates to agents for dye-
ing keratin fibers, which are characterized in that they
contain at least one thiazolium azo pigment of general
formula (I).

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der
vorliegenden Erfindung sind Mittel zur Färbung von
Keratinfasern, welche dadurch gekennzeichnet sind,
dass sie mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der
allgemeinen Formel (I) enthalten.

WO 2005/079733 A1

B e s c h r e i b u n g

Mittel zur Färbung von Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen und insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend Thiazoliumazofarbstoffe.

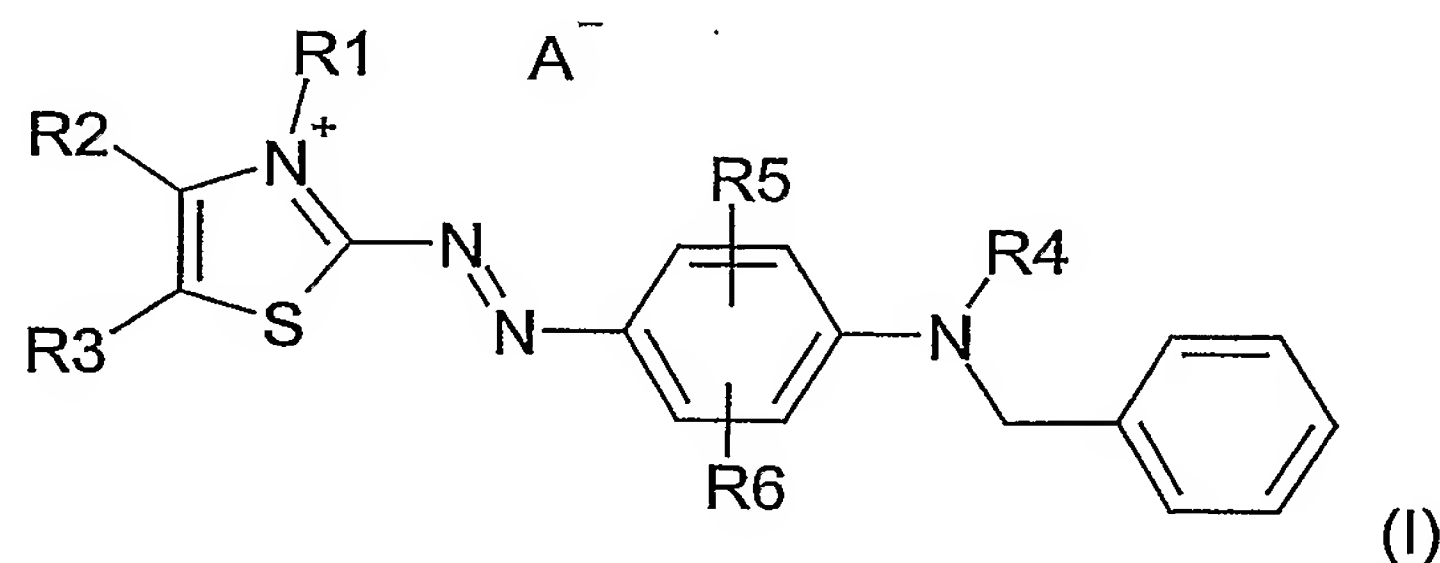
Für die farbverändernde Behandlung von Keratinfasern werden in der Regel zwei Färbeverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können bei diesem Verfahren zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende (nicht-oxidative) Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschließlich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen schonend und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Die Vorteile von direktziehenden gegenüber oxidativen Färbungen liegen in der im allgemeinen geringeren Haarschädigung, da normalerweise mit niedrigeren pH-Werten (kleiner 9) und ohne Oxidationsmittel gearbeitet

wird. Verschiedentlich werden Direktzieher auch als Nuancierhilfen in oxidativen Färbemitteln eingesetzt. Für ein direktziehendes (nicht-oxidatives) Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Thiazoliumazofarbstoffe Keratinfasern intensiv blau bis violett färben, und eine besonders gute Schweißstabilität aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt;

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellen;

R4 gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, einer Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe oder einer Benzylgruppe ist;

R5 und **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, oder eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe darstellen; und

A⁻ gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche bevorzugt, bei denen **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist, wobei Verbindungen der Formel (I), bei denen **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe und **R4** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist, besonders bevorzugt sind.

A⁻ ist vorzugsweise gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Hydrogensulfat, Sulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorphosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat

oder Propionat, wobei das Chloridion, das Bromidion, das Monomethylsulfation und das Acetation besonders bevorzugt sind.

Als geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Methoxy-3-

methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Diethyl-amino-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]-azo]-5-nitro-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]-azo]-5-nitro-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-5-nitro-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-5-nitro-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethyl-sulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat,

2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methyl-phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]-2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-acetat, 5-Diethylamino-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]-azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]-azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methyl-phenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-acetat, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-

thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-
thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-
thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]-
phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-
amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-
amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-
amino]phenyl]azo]-thiazolium- monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-
[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-
[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-
[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-
[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat,
3,5-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat,
3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid,
3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid,
3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-
monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]-
azo]-thiazolium-acetat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]-
phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-
amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[(phenyl-
methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethyl-sulfat, 5-Brom-3-
methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat,
5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-
chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-
thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-amino]-
phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-
[(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Diethylamino-3-
methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid,
5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-
thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-

amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3-Methyl-5-nitro-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-5-nitro-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-5-nitro-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-5-nitro-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis-(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-brom-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-brom-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-brom-3-methyl-thiazolium-mono-

methylsulfat, 2-[[4-[Bis-(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-brom-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-actetat, 2-[[4-[Bis-(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-diethylamino-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-5-diethylamino-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-diethylamino-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-5-diethylamino-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-monomethylsulfat und 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-acetat.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]-azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]-phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat,

3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methylthiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methylthiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methylthiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methylthiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethylthiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethylthiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethylthiazolium-monomethylsulfat,

2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat,

2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-acetat.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen sowie natürliche direktfärbende Farbstoffe (zum Beispiel Henna oder Indigo), alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxy-ethyl)amino]-benzol, (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-6-nitrobenzol, (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Amino-ethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxy-ethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol, 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI 76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxy-

ethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol, (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid, (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-

hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol, 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin. 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on

(CI73000), 1,3-Bis(dicyanomethylen)indan, 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)-naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), Basic Blue No. 77, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminium-chlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 2-((4-Aminophenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Orange No. 31), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)-azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 1,3-Dimethyl-

2-((4-dimethylamino)phenyl)azo-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red No. 51), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethan-hydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), 1-Methyl-4-((methyl-phenylhydrazono)methyl)-pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow No. 87), Bis[4-(diethylamino)phenyl]-phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methyl-amino)-9,10-anthrachinon-chlorid, 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol, (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol, (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-(Acetyl-amino)phenyl)azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3), 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitro-1,3-thiazol (CI111935; Disperse Blue No. 106), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-Dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-Trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23),

9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-Amino-3-sulfophenyl)azo)benzolsulfonsäure-Dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-((2-Hydroxy-naphthalin-1-yl)azo)-3-methyl-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI15575; Acid Orange No. 8), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-(isobenzofuran-1(3H)-9'-(9H)xanthen)-3-on (CI45425, D&C Orange No. 10), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-Trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetrajodo-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-Dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87),

2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxy-naphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-Mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)-amino)phenyl]-carbenium-Dinatriumsalz, Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 3-Hydroxy-4-((4-methyl-2-sulfophenyl)azo)-2-naphthalincarbonsäure-Dinatriumsalz (CI15850; D&C Red No. 6), 6-Hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-2-naphthalin-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI16035; FD&C Red 40), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-Dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)-carbenium-inneres Salz, Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-Natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 3,3-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-4,5,6,7-tetrabrom-2,1(3h)-benzoxathiol-1,1-dioxid, 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, Mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-Natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon

(CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-Chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)-azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-Tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, beträgt.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Färbemittel auch Oxidationsfarbstoffvorstufen (Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen), wie zum Beispiel o,p,m-Phenylendiamine, o,p,m-Aminophenole, Diphenole oder 4,5-Diaminopyrazole, sowie geeignete Oxidationsmittel zugesetzt werden.

Diese zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein, eine Creme, ein Gel, eine tensidhaltige schäumende Lösung (Shampoo, Aerosol), eine Emulsion oder ein anderer für die Anwendung auf dem Haar geeigneter, wasserhaltiger Träger sein. Es ist ebenfalls möglich, dass das erfindungsgemäße Färbemittel in Form von Pellets, Granulaten oder Pulvern vorliegt, die vor der Anwendung in einer wässrigen Zubereitung –beispielsweise in Wasser oder einer wässrigen Oxidationsmittelzubereitung– gelöst werden. Die Zusammensetzung dieser Mittel stellt eine Mischung der Farbstoffkomponente mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, beispielsweise Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4C-Atomen, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol, Isobutanol, zweiwertige und dreiwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyalkylenglykole, wie Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol, niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobuthylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmonomethylether oder Triethylenglykolmonoethylether, Ketone und Ketoalkohole, insbesondere solche mit 3 bis 7 C-Atomen, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylphenylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, und Diacetonalkohol, Ether, wie zum

Beispiel Dibuthylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Ester wie zum Beispiel Ethylformiat, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Phenylacetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, und Essigsäurehydroxyethylester, Amide wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, sowie Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Thiodiglykol.

Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphe-nole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl, Fettsäuren, und andere Fettkomponenten in emulgierter Form, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopek-tin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie zum Beispiel Polyvinylalkohol, sowie außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfstoffe wie Feuchthaltmittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein. Neben Wasser kann auch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch derartiger Lösungsmittel sowie ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet werden.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 3 bis 11, vorzugsweise etwa 3 bis 10 auf. Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet. Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α -Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbinsäure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren. Als geeignete Basen sind insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und andere organische Amine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-N-ethanolamin, N-Methyl-N,N-diethanolamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-ethanolamin, Di-2-(2-hydroxyethoxy)-ethanolamin und Tri-2-(2-hydroxyethoxy)-ethanolamin, zu nennen. Die Einstellung von alkalischen pH-Werten erfolgt vorzugsweise mit Ammoniak und/oder Monoethanolamin.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 40 Grad Celsius, etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten,

einwirken läßt, das Haar anschließend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschließend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 4 bis 10.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem

Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) ermöglichen je nach verwendeten Restgruppen eine hervorragende, gleichmäßige, intensive, brillante und äußerst dauerhafte blaue bis violette Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen, mit einer ausgezeichneten Stabilität gegen Licht, und einer außergewöhnlichen Stabilität gegen Schweiß.

Die Farbstoffe sind an sich bekannt. Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (I) kann in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel via Azokupplung von 2-Aminothiazolderivaten mit N-Benzylaminophenyl-Derivaten, und nachfolgende Quaternisierung, oder via oxidativen Kondensation von Thiazolon-hydrazonen mit N-Benzylaminophenyl-Derivaten erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Färbebeispiele 1 bis 9

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylglucosid
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
1	3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,5	blau	L= +16,29 a= +7,19 b= -4,51
2	3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-	6,1	blau	L= +18,04 a= +9,47 b= -9,58

	monomethylsulfat			
3	3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,6	blau	L= +18,61 a= +8,11 b= -4,25
4	3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,9	blau	L= +17,90 a= +9,82 b= -11,73
5	5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethyl-sulfat	7,1	blau	L= +18,88 a= +9,82 b= -12,83
6	5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethyl-sulfat	7,2	blau	+16,42 +6,35 -7,29
7	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]-2-methylphenyl]-azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat	7,5	blau	+17,13 +10,09 -6,21
8	2-[[4-[Ethyl-(phenyl-methyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethyl-sulfat	8,5	blau	+16,84 +9,71 -7,74

9	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]-2-methylphenyl]-azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethyl-sulfat	7,7	blau	+16,89 +9,70 -13,59
---	--	-----	------	---------------------------

Färbebeispiele 10+11

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid (25%ige wässrige Lösung)
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte nach dem Färben
10	3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	7,0	blau	L= +16,8 a= +10,9 b= -6, 1
11	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]-2-methylphenyl]-azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat	6,9	blau	L= +18,22 a= +11,1 b= -9, 6

Färbebeispiele 12+13

2,5 mmol Farbstoff der Formel (I)
 5,0 g Ethanol
 7,5 g Kokosfettsäureamidopropylbetain (30%ige wässrige Lösung)
 ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird

und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte nach dem Färben
12	3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,3	blau	L= +17,0 a= +5,8 b= -1,6
13	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]-2-methylphenyl]-azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat	9,1	blau	L= +17,5 a= +8,4 b= -6,0

Färbebeispiele 14+15

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
7,5 g	Laurylethersulfat (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

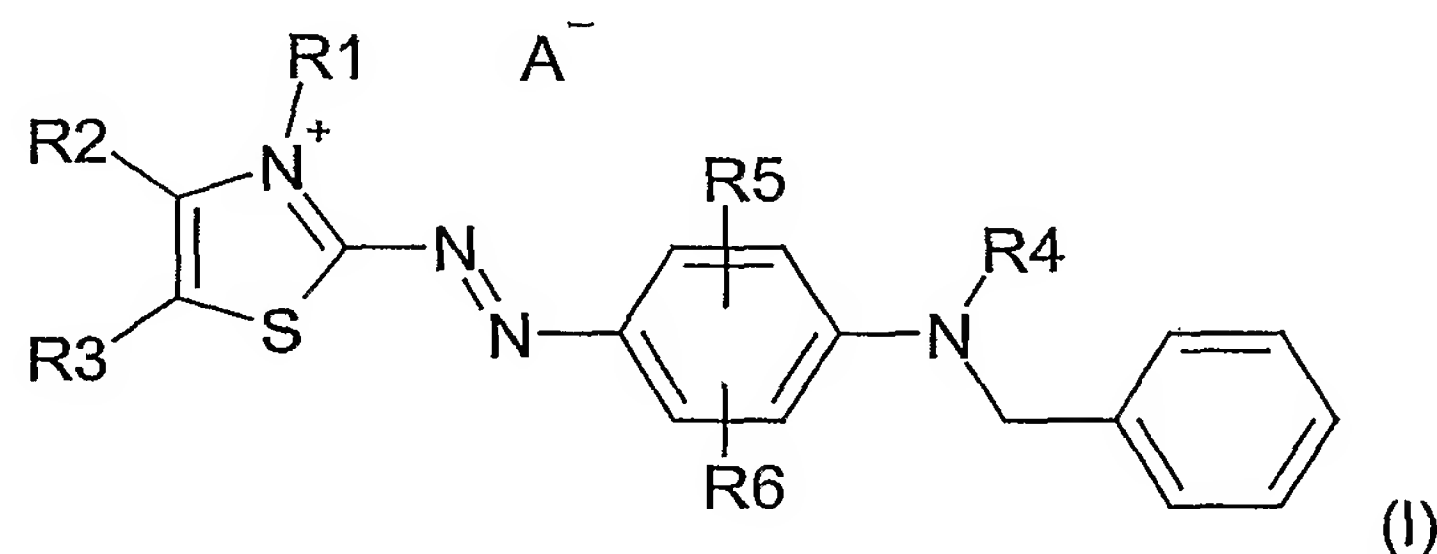
Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
14	3-Methyl-2-[[4-[methyl- (phenylmethyl)amino]- phenyl]azo]-thiazolium- monomethylsulfat	9,1	blau	L= +23,7 a= +29,3 b= -36,7
15	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)- amino]-2-methylphenyl]- azo]-3-methyl-thiazolium- monomethylsulfat	8,9	blau	L= +28,5 a= +24,3 b= -35,2

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt;

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellen;

R4 gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom substituierten (C₁-C₁₂)-Alkyl-

gruppe, einer Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, einer Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe oder einer Benzylgruppe ist;

R5 und **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, oder eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe darstellen; und **A⁻** gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R4** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass **A⁻** gleich einem Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Hydrogensulfat-, Sulfat-, Toluolsulfonat-, Benzolsulfonat-, Monomethylsulfat-, Hexafluorphosphat-, Hexafluorantimonat-, Tetrafluorborat-, Tetraphenylborat-, Formiat-, Acetat- oder Propionat-Anion ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]-azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenyl-

methyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-
 [methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat,
 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-
 acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-
 thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]-
 phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-
 amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-
 [methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat,
 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-
 thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-
 phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenyl-
 methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-
 2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Brom-
 3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-
 chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-
 thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]-
 phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[[4-
 [methyl(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 5-Methoxy-3-
 methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid,
 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-
 thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-
 amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-
 [[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat,
 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3-methyl-
 thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]-2-methylphenyl]azo]-
 3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)amino]2-
 methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl-
 (phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat,
 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-

thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-2-[[4-[ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-acetat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10

Gewichtsprozent enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen weiteren direktziehende Farbstoff enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere direktziehende Farbstoff in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten ist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 3 bis 10 aufweist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält und vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein für kosmetische Mittel übliches natürliches Polymer, synthetisches Polymer oder modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
EP/EP2004/012983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K .

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 269 768 A (NEEB ET AL) 26 May 1981 (1981-05-26) example 3 -----	1-6, 8, 9, 12 7, 10, 11
X A	US 4 046 752 A (HOHMANN ET AL) 6 September 1977 (1977-09-06) example 17 -----	1-6, 9, 12 7, 8, 10, 11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2005

Date of mailing of the international search report

28/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

CT/EP2004/012983

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4269768	A	26-05-1981	DE 2840121 A1	27-03-1980
			BE 878818 A1	17-03-1980
			CH 645663 A5	15-10-1984
			FR 2436162 A1	11-04-1980
			GB 2031009 A , B	16-04-1980
			IT 1165307 B	22-04-1987
			JP 55040792 A	22-03-1980
<hr/>				
US 4046752	A	06-09-1977	DE 2433229 A1	29-01-1976
			BE 831309 A1	12-01-1976
			BR 7504360 A	06-07-1976
			CA 1059120 A1	24-07-1979
			CH 629519 A5	30-04-1982
			DD 120038 A5	20-05-1976
			FR 2277832 A1	06-02-1976
			GB 1498744 A	25-01-1978
			IN 141858 A1	23-04-1977
			IT 1039842 B	10-12-1979
			JP 1224202 C	15-08-1984
			JP 51031725 A	18-03-1976
			JP 58045468 B	11-10-1983
			NL 7508015 A	13-01-1976
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 4 269 768 A (NEEB ET AL) 26. Mai 1981 (1981-05-26) Beispiel 3 -----	1-6, 8, 9, 12 7, 10, 11
X A	US 4 046 752 A (HOHMANN ET AL) 6. September 1977 (1977-09-06) Beispiel 17 -----	1-6, 9, 12 7, 8, 10, 11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

CT/EP2004/012983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4269768	A	26-05-1981	DE	2840121 A1	27-03-1980
			BE	878818 A1	17-03-1980
			CH	645663 A5	15-10-1984
			FR	2436162 A1	11-04-1980
			GB	2031009 A , B	16-04-1980
			IT	1165307 B	22-04-1987
			JP	55040792 A	22-03-1980
US 4046752	A	06-09-1977	DE	2433229 A1	29-01-1976
			BE	831309 A1	12-01-1976
			BR	7504360 A	06-07-1976
			CA	1059120 A1	24-07-1979
			CH	629519 A5	30-04-1982
			DD	120038 A5	20-05-1976
			FR	2277832 A1	06-02-1976
			GB	1498744 A	25-01-1978
			IN	141858 A1	23-04-1977
			IT	1039842 B	10-12-1979
			JP	1224202 C	15-08-1984
			JP	51031725 A	18-03-1976
			JP	58045468 B	11-10-1983
			NL	7508015 A	13-01-1976